

第 36 卷 第 4 期 2016年 8 月
中国腐蚀与防护学报
Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection
Vol.36 No.4 Aug. 2016

酞菁铜二磺酸改性聚苯胺的制备及耐蚀性能

李小宝 徐 利 刘怡宏 廖 婷 李明田 崔学军

四川理工学院材料科学与工程学院 材料腐蚀与防护四川省重点实验室 自贡 643000

摘要: 以自制酞菁铜二磺酸 ($CuPc-(SO_3H)_2$) 为原料，采用"掺杂-脱掺杂-再掺杂"方法对本征态聚苯胺 (EBPANI) 进行导电改性。IR和UV-Vis分析表明，$CuPc-(SO_3H)_2$成功地对EBPANI进行了掺杂改性。四探针仪测试改性后的聚苯胺电导率为1.95 S/cm。通过电化学、耐酸性和中性盐雾实验等方法检测聚苯胺涂层的耐蚀性能，结果表明，$CuPc-(SO_3H)_2$能有效地掺杂EBPANI，在5%(质量分数) HCl溶液中浸泡15 d和中性盐雾实验12.5 d，CuPANI涂层只出现少量气泡和8%的白霜，在3.5%NaCl溶液中CuPANI涂层使Fe的腐蚀电位从−0.849 V正移至−0.646 V，说明CuPANI涂层对钢基片具有良好的防腐蚀性。

关键词: 涂层 聚苯胺 酞菁铜磺酸 导电 耐蚀

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2016)04-0306-07

Preparation and Corrosion Properties of Polyaniline Doped with Copper Phthalocyanine Disulfonic Acid

LI Xiaobao, XU Li, LIU Yihong, LIAO Ting, LI Mingtian, CUI Xuejun

Key Laboratory of Material Corrosion and Protection of Sichuan Province, College of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China

Abstract: The copper phthalocyanine disulfonic acid $CuPc-(SO_3H)_2$ (CuPANI) was prepared with direct fast turquoise blue GL as raw material, and then the CuPANI doped polyaniline was obtained by chemical reaction of eigenstate polyaniline (EBPANI) with $CuPc-(SO_3H)_2$ in N,N′-dimethylformamide. The doped polyaniline was characterization by IR, UV-Vis and four point probe. The coatings with EBPANI or CuPANI as filler and epoxy resin 44 (EP-44) and 107 glue as adhesives were prepared on the surface of pretreated steel sheets, while the corrosion behavior of the sheets without and with coatings with EBPANI and CuPANI in 3.5%NaCl solution was investigated by electrochemical methods such as tafel polarization curve measurement, and alternating current impedance spectroscopy, respectively. The results indicated that the CuPANI doped polyaniline coating shows better anticorrosion performance.

Key words: coating, polyaniline, copper phthalocyanine disulfonic acid, conduction, anticorrosion

定稿日期: 2015-10-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51303115)，四川省教育厅项目 (15ZB0205)和大学生创新创业训练计划项目 (201610622035) 资助

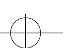
作者简介: 李小宝，女，1992年生，本科生

通讯作者: 李明田，E-mail: limingtian01@aliyun.com，研究方向为新型功能材料

DOI: 10.11902/1005.4537.2015.149

1 前言

自1985年DeBerry[1]发现聚苯胺 (PANI) 对不锈钢具有防护作用至今，已有大量研究报道了PANI对Fe[2-5]、Cu[6]、Al[7]和Mg[8-10]等的防腐蚀机理和防腐蚀效果，即自然腐蚀电位正移和腐蚀电流下降。作为金属防腐蚀材料的PANI涂层主要是采用电化学聚合、共溶、共混和复合等方法制备的[11]，共混法是将



PANI与有机树脂混合制成涂料后涂敷于基片制备涂层的方法，是目前研究PANI防腐蚀性能和机理应用最多的方法。与普通涂料相比，PANI涂料具有良好的抗划伤、抗点蚀及防止海生物附着等优点，而被广泛应用于航海和航天等严酷领域。同时，PANI防腐蚀涂料具有无毒、用量低、密度小、与有机树脂的配伍性能好、使用方便等特点[11,12]。

研究[8,13,14]表明，本征态、完全氧化和完全还原态的PANI是不导电的，只有不完全氧化态或不完全还原态的PANI，才具有导电性能，掺杂是提高其导电性的主要途径。已报道的PANI掺杂剂主要是质子酸，可分为无机酸和有机酸两大类[13,14]。无机酸掺杂虽然可以得到电导率较高的PANI，但是其溶解性能和环境稳定性较差；有机酸主要是有机磺酸，其熔沸点较高，在环境稳定性方面优于无机酸，它既含非极性基团，又含极性基团，因此，不仅可使掺杂态PANI的电导率提高，而且可使其环境稳定性和溶解性得到提高。国内外研究者对功能磺酸掺杂PANI的合成及其防腐蚀性能进行了大量研究[15]。

酞菁铜磺酸属于酞菁衍生物，因其稳定的结构、良好的水溶性、较强的微观导电性及对衬底吸附能力强等优点，被广泛用于化学传感器、光存储材料和仿生催化等领域。Cariño等[16]制备了酞菁铜四磺酸($CuPc\text{-}(SO_3H)_4$)掺杂的PANI，并测试了其电化学性质。李晶[17]以$CuPc\text{-}(SO_3H)_4$、本征态聚苯胺(EBPANI)为原料采用层层自组装技术制备了PANI/$CuPc\text{-}(SO_3H)_4$超分子复合膜，导电率为0.3 S/cm，在可见光区和近红外光区有强的光吸收性能。Saithip等[18]报道了石墨烯/$CuPc\text{-}(SO_3H)_4$/PANI纳米复合材料的制备及其用于抗坏血酸的检测。封伟等[19-21]利用酞菁铜二磺酸$CuPc\text{-}(SO_3H)_2$对EBPANI进行掺杂和接枝改性，获得了具有优异光电性能的改性PANI。查阅文献可知，目前尚未见PANI/$CuPc\text{-}(SO_3H)_2$复合材料用于金属腐蚀防护的报道。本文以环氧树脂和端羟基硅氧烷107胶为粘合剂，$CuPc\text{-}(SO_3H)_2$掺杂PANI为填料，在钢基片制备了聚苯胺防腐蚀涂层，并对其进行耐蚀性研究。

2 实验方法

2.1 实验材料

苯胺、正丁醇、N-甲基-2-吡咯烷酮、过硫酸铵、NaCl和醋酸锌等均为分析纯；直接耐晒翠蓝GL、盐酸、氨水、环氧树脂E-44和107胶均为工业级；基体材料为Q235钢片，其化学成分(质量分数，%)为：C 0.14~0.22，Mn 0.30~0.65，Si≤0.30，S≤0.05，P≤0.045，Fe余量。基片尺寸：27 mm×17 mm×2 mm，附着力实验基片尺寸：70 mm×70 mm×2 mm。

2.2 $CuPc\text{-}(SO_3H)_2$掺杂PANI的合成

2.2.1 EBPANI的合成　将0.1 mol的二次蒸馏苯胺单体加入100 mL 0.1 mol/L HCl中，室温搅拌至无色澄清，然后逐滴加入100 mL 0.1 mol/L的过硫酸铵溶液，滴加时间为1 h，滴加结束后在冰水浴中继续反应4 h，静置12 h，抽滤，滤饼用丙酮和蒸馏水反复清洗至滤液呈无色；滤饼转移至烧杯中，向其中加入100 mL 0.1 mol/L氨水溶液，常温下搅拌3 h；过滤、洗涤至滤液无色，滤饼于45 ℃真空干燥12 h即得EBPANI，研磨备用。

2.2.2 $CuPc\text{-}(SO_3H)_2$的制备　30 g直接耐晒翠蓝GL和过量的浓盐酸置于保鲜膜密封的烧杯中，90 ℃磁力搅拌反应4 h，静置，抽滤得到绿色粉末，用水和丙酮(1∶1)的混合溶液冲洗滤饼数次，45 ℃真空干燥12 h得$CuPc\text{-}(SO_3H)_2$，研磨备用。

2.2.3 $CuPc\text{-}(SO_3H)_2$掺杂PANI的合成　以N, N′-二甲基甲酰胺为溶剂，称取1 g EBPANI和1.2 g $CuPc\text{-}(SO_3H)_2$置于250 mL三颈烧瓶中，67 ℃水浴下搅拌反应10 h；抽滤，并用去离子水、水和丙酮(1∶1)溶液依次洗涤至滤液用$AgNO_3$检测滤液至无沉淀；滤饼于45 ℃干燥箱中干燥12 h，即得目标产物CuPANI，导电率为1.95 S/cm。

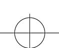
2.3 PANI涂层的制备

PANI防腐蚀涂料为双组份，A组分由环氧树脂E-44、107胶、溶剂(甲苯和乙醇)、聚苯胺填料(CuPANI或EBPANI)和无机填料(沉淀白炭黑、玻璃鳞片和云母)组成，其质量比为100∶10∶18(5∶13)∶5∶35(15∶10∶10)，B组分为T-31固化剂，A∶B=10∶1。

PANI涂层的制备：首先，使用砂纸将钢片表面磨平，然后依次用丙酮和去离子水清洗，再将试样分别浸泡在丙酮和乙醇溶液中，超声10 min除去油渍；接着用10%(质量分数) HCl除Ca^{2+}，最后用去离子水冲洗、室温干燥；然后用毛刷将E-44、107胶和固化剂T-31均匀涂刷于钢片背面和4个侧面，待其表面均匀无气泡后放入干燥箱中，于60 ℃下干燥12 h；待涂层表面完全固化无黏稠感后，将按比例混合均匀的A组分和B组分涂刷于基片的待测表面，继续在干燥箱中于60 ℃下干燥12 h，即得PANI涂层，涂层厚度控制在(100±5) μm。

2.4 测试与表征

采用Fourier变换光谱仪(NICOLET 6700)对EBPANI和CuPANI进行测试，光谱范围4000~400 cm^{-1}；采用热分析仪(STA 409 PC)研究样品的热稳定性，测试温度25~600 ℃，升温速率10 ℃/min，N_2



氛围；四探针仪 (RTS-4) 测试EBPANI和CuPANI的电导率；采用双光束紫外分光光度计 (Tu-1950)，以N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 作为溶剂，对EBPANI和CuPANI进行检测，中速扫描，扫描范围为200~800 nm；利用NIKON EPIPHOT 200倒置式金相显微镜观察涂层的形貌，图像用Mias金相图象分析软件处理。

在室温下将涂层基片试样放入5%(质量分数) HCl溶液中进行耐酸性实验；中性盐雾实验采用Q-Fog CCT 1100盐雾实验箱，按照GB/T 10125-2012《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》进行，实验条件为NaCl浓度为5 g/100 mL，pH值为6.5~7.2，工作室温度 (35±1 ℃)，喷雾量1.4 mL/ (80 cm^2·h)。利用电化学工作站 (CHI660E) 进行电化学性质测试，腐蚀介质为3.5%(质量分数) NaCl溶液，测试温度为室温。采用标准三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为Pt电极，工作电极为待测试样，其有效暴露面积为1 cm^2。测试时，先对试样进行开路电位测试，待体系稳定后进行动电位极化曲线测试，扫描范围为相对开路电位±0.5 V，扫描速率1 mV/s；最后再进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试，测试频率为10^5~10^{-2} Hz，采用10 mV正弦波信号，对测得的数据采用ZSimpWin软件进行拟合处理。

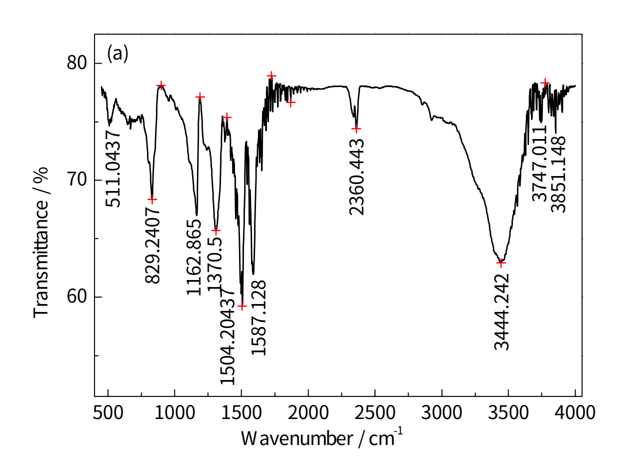
3 结果与讨论

3.1 合成产物的表征

图1为EBPANI和CuPANI的红外光谱。EBPANI在829 cm^{-1}为二取代苯面外弯曲震动吸收峰，1162 cm^{-1}为醌环模式振动，1307 cm^{-1}是C—H伸缩振动，1504和1587 cm^{-1}是醌环骨架振动，3444 cm^{-1}是N—N伸缩振动[20]。经CuPc-SO_3H掺杂的PANI吸收峰明显变宽，且大幅度向低频方向移动，其中代表醌式结构的1162和1587 cm^{-1}两个吸收峰移动幅度最大，分别移至1133和1575 cm^{-1}处，这是掺杂PANI的特征吸收峰，2360 cm^{-1}为叔胺盐的特征吸收，1060和1205 cm^{-1}则是磺酸根特征峰，在671 cm^{-1}出现金属Cu—N键的特征峰，说明CuPc—$(SO_3H)_2$成功地对EBPANI进行了掺杂。

图2是EBPANI和CuPANI在N-甲基吡咯烷酮溶剂中的紫外可见光吸收光谱。由此可见，EBPANI在325 nm处有吸收，是由于苯环的$\pi\rightarrow\pi^*$电子跃迁所致；在633 nm处有一个宽的吸收峰对应于醌式结构的$\pi\rightarrow\pi^*$跃迁。掺杂后图谱发生了红移，苯环的$\pi\rightarrow\pi^*$电子跃迁由325 nm红移至341 nm；CuPc-$(SO_3H)_2$在500~700 nm有一个带双肩峰的宽吸收峰，肩峰位置基本上与醌式结构的特征峰重合，因而，醌式结构的宽峰表现为一个尖锐和一个低矮的双吸收峰[19]。

图3是EBPANI和CuPANI的热重曲线。可以看出，EBPANI质量随温度的升高，较CuPANI陡峭，说明其在升温过程中，失重快，这与EBPANI和CuPANI的结构特性相吻合。CuPc-$(SO_3H)_2$掺杂PANI后，其支化程度和分子量增加明显，在升温过程中，相对于EBPANI氧化挥发要慢些，因而失重速率较慢。掺杂后，失重过程中在459.7~464.7 ℃范围出现一拐点，失重率约为15%，整个过程持续约30 s，其



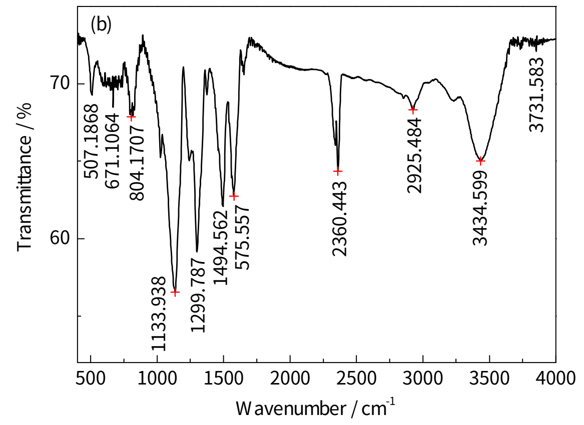


图1 EBPANI和CuPANI的红外光谱

Fig.1 IR spectra of EBPANI (a) and CuPANI (b)

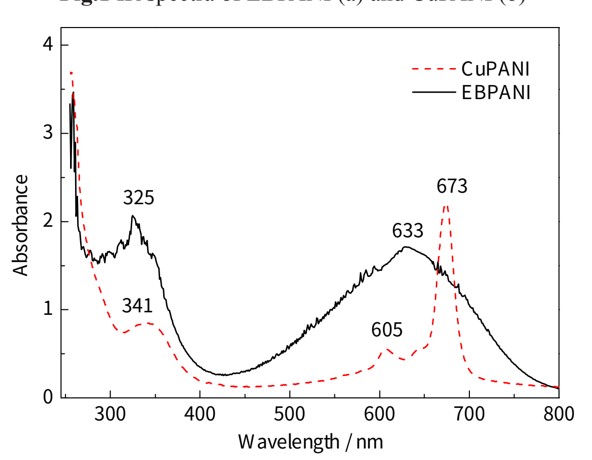
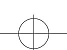


图2 EBPANI和CuPANI的紫外可见光吸收光谱

Fig.2 UV-Vis spectra of EBPANI and CuPANI



原因是样品中铜盐氧化吸湿过程，使得体系重量的增加，同时验证了CuPc-$(SO_3H)_2$掺杂是成功的，但这不足以弥补有机物继续氧化失重的趋势，因而体系很快继续恢复失重过程，且从斜率来看失重速率在加快。综合以上结果可以得出，CuPc-$(SO_3H)_2$能够有效地掺杂EBPANI。

3.2 涂层的附着力

由于涂层厚度在 (100±5) μm，根据GB/T 9286-1998《色漆和清漆 漆膜的划格试验》，用2 mm间距的切刀对聚苯胺涂层在钢基片的附着力进行测试，测试结果见图4。

由图4可以看出，未腐蚀CuPANI涂层经2 mm间距划格、3M胶带拉伸后，切割边缘只有极少部分脱落，而其余边缘完全平滑，无一整格涂层脱落，可评定为0级；而经3.5%NaCl溶液浸泡15 d后的涂层，则在切口交叉处有几处涂层脱落，但是交叉切割面积受影响明显低于5%，可评定为1级，说明涂料对钢基片的粘结性能较好。

3.3 涂层的表面形貌

图5是聚苯胺涂层在5%HCl溶液中浸泡15 d前后的表面形貌。可以看出，两种涂层中填料分布较为均匀，但有少量针孔，可能是部分涂料颗粒偏大引起的。经5%HCl溶液浸泡15 d后，两种涂层均出现大小不一的气泡，但CuPANI涂层的气泡要明显少

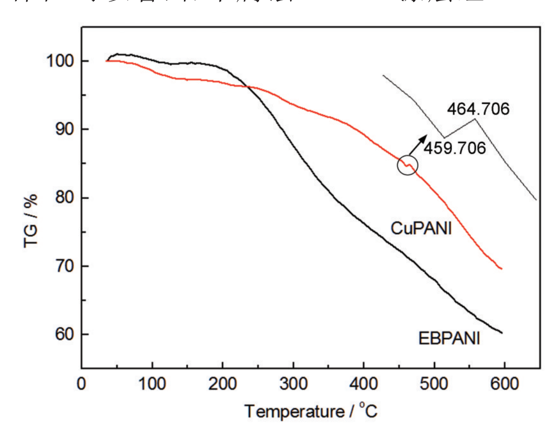


图3 EBPANI和CuPANI的热重曲线

Fig.3 TG curves of EBPANI and CuPANI

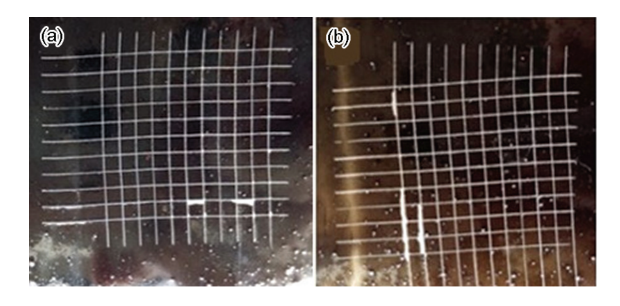


图4 CuPANI涂层的划格实验结果

Fig.4 Cross cutting test results of CuPANI coating before (a) and after (b) 15 d immersion in 3.5%NaCl solution

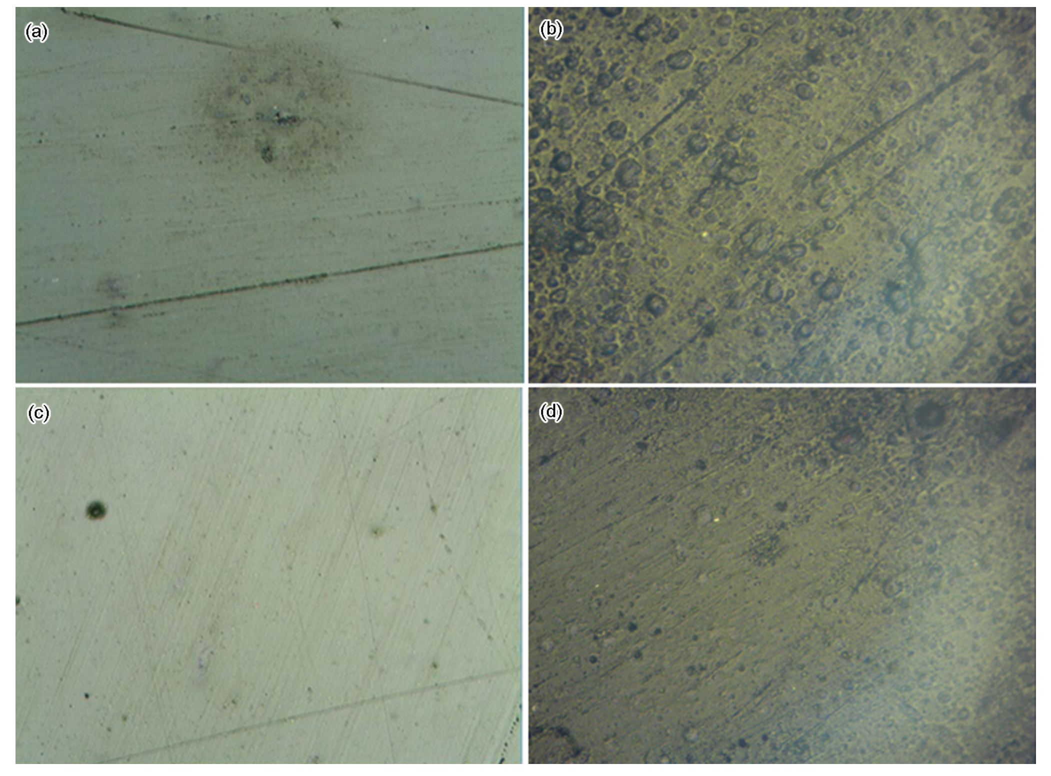
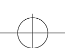


图5 PANI涂层经5%HCl溶液腐蚀前后的表面形貌

Fig.5 Morphologies of EBPANI (a, b) and CuPANI (c, d) coatings before (a, c) and after (b, d) immersion in 5%HCl solution for 15 d



于EBPANI涂层的，说明CuPANI涂层的耐酸腐蚀性能优于EBPANI涂层的，而其长期稳定性尚有待于进一步提高。

图6是PANI涂层进行中性盐雾腐蚀实验后的表面形貌。表1是EBPANI和CuPANI涂层的中性盐雾实验结果。

结合图6和表1可以得出，两种涂层经NaCl盐雾浸刷3 d后均未出现明显变化。随着盐雾实验时间的增加，两种涂层的防腐蚀性能表现不同，浸泡6 d后EBPANI涂层开始出现腐蚀，而且随着盐雾实验时间的增加涂层的腐蚀愈加严重，15 d后表面出现了大量的深沟壑状，其腐蚀面积已经高达10%；而CuPANI涂层的腐蚀情况明显好于EBPANI涂层，其在7 d后才开始腐蚀，腐蚀的程度同样随实验时间的延长而增加，但增速小于EBPANI涂层，在10 d后仅有2%的面积产生腐蚀，15和20 d后也只有4%和8%的腐蚀。由此可以说明两种PANI涂层对钢基体都有一定的防腐蚀性能，但CuPANI涂层的防腐蚀性

表1 两种PANI涂层中性盐雾实验结果

Table 1 Results of neutral salt spray test of EBPANI and CuPANI coatings

Coating	Time / d									
	1	2	3	6	7	10	12.5	15	17.5	20
EBPANI	1	1	1	2	3	4	4	5	---	---
CuPANI	1	1	1	1	2	2	3	3	4	4

Note: 1: no-changed, 2: 2% paled, 3: 4% paled, 4: 8% paled, 5: ≥10% paled, ---: no test

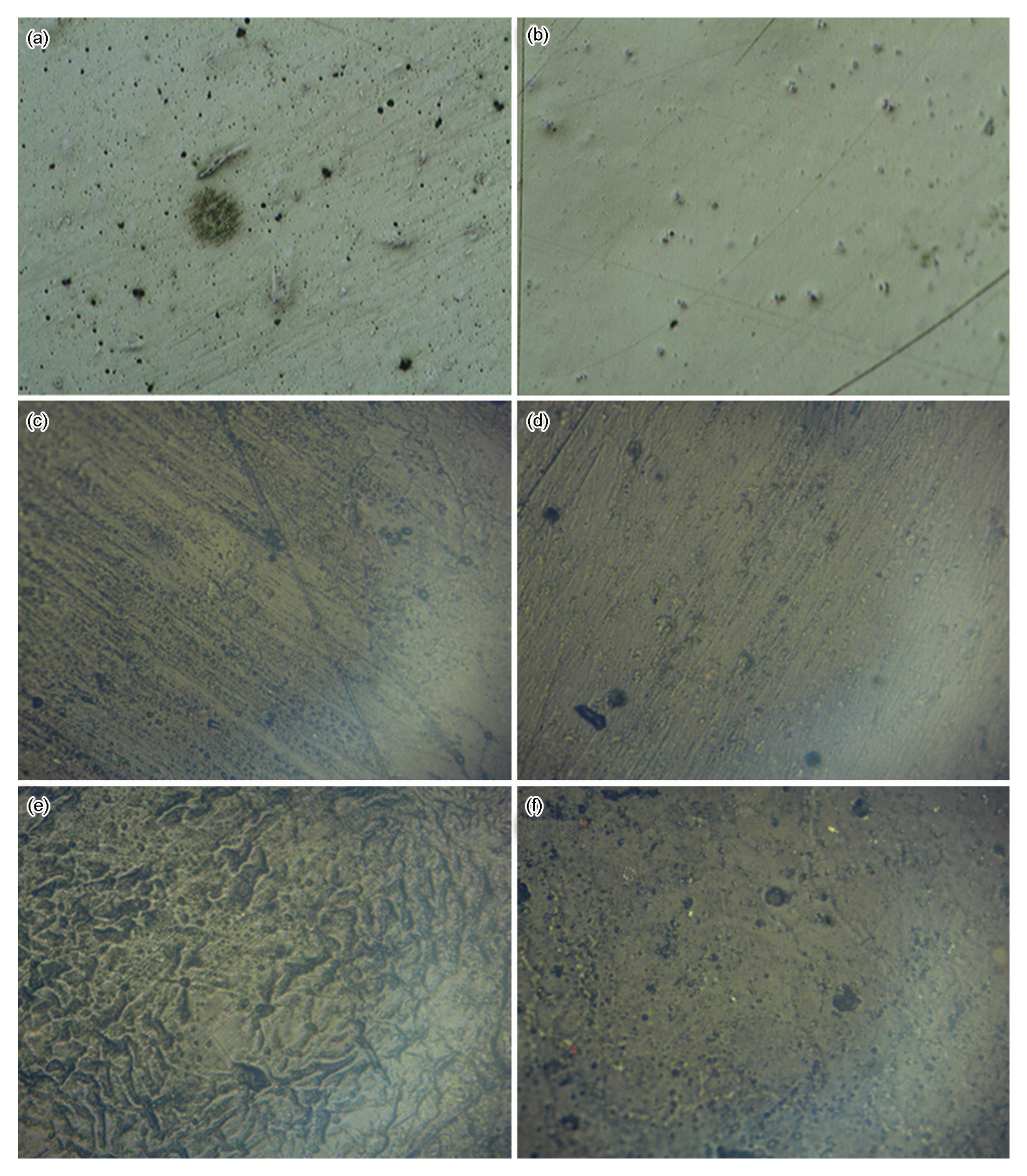


图6 PANI涂层经中性盐雾实验后的表面形貌

Fig.6 Morphologies of EBPANI (a, c, e) and CuPANI (b, d, f) coatings after neutral salt spray test for 3 d (a, b), 10 d (c, d) and 15 d (e, f)

能更好,在20 d后只有10%的腐蚀。

3.4 动电位极化曲线

在3.5%NaCl溶液中,采用三电极体系测试PANI涂层的动电位极化曲线,测试结果如图7所示。图中Fe,EBPANI,CuPANI,CuPANI-1 d,CuPANI-3 d,CuPANI-7 d和CuPANI-15 d分别表示裸钢、本征态聚苯胺涂层、酞菁铜磺酸掺杂聚苯胺涂层和在3.5% NaCl溶液中浸泡1,3,7和15 d的CuPANI涂层。表2为利用直线外推法得到的电极腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(I_{corr})[22,23]。

结合图表可以看出,含有EBPANI和CuPANI的涂层试样与裸钢片相比,耐腐蚀性能均有一定的提高。裸Fe电极的腐蚀电位为−0.849 V,施加EB-PANI和CuPANI涂层后腐蚀电位分别正移至−0.773和−0.646 V,且腐蚀电流密度均比裸钢片有所下降,其中CuPANI的腐蚀电流密度最小,这与文献报道质子酸掺杂聚苯胺结果类似[8,9]。CuPANI涂层浸泡于3.5%NaCl溶液后,腐蚀电位都有所下降,而且随着时间的推移下降程度逐渐增大到−0.705 V,说明CuPANI涂层的致密性不是太好,屏蔽能力不是太强,因而CuPANI涂层的长期稳定性较差,需要进一步提高,但防腐蚀性能还是高于EBPANI涂层。

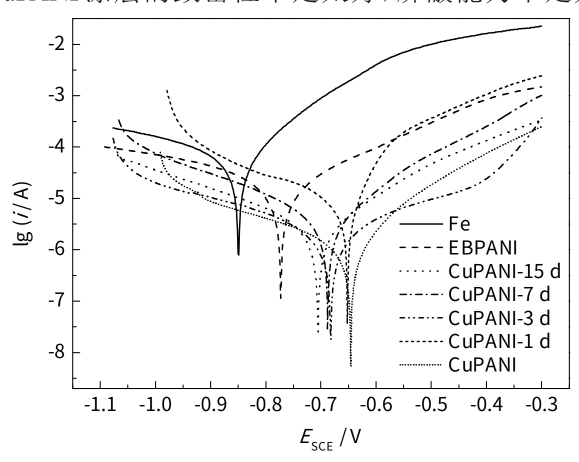


图7 PANI涂层在3.5%NaCl溶液中的极化曲线

Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of PANI coatings in 3.5%NaCl solution

表2 试样的腐蚀电位和腐蚀电流密度

Table 2 Corrosion potential and current density of coating samples

Coating	E_{corr} / V	I_{corr} / A·cm^{-2}
Fe	−0.849	5.399×10^{-4}
EBPANI	−0.773	6.573×10^{-5}
CuPANI-15 d	−0.705	2.173×10^{-6}
CuPANI-7 d	−0.688	2.347×10^{-6}
CuPANI-3 d	−0.682	2.339×10^{-6}
CuPANI-1 d	−0.652	5.332×10^{-6}
CuPANI	−0.646	7.832×10^{-7}

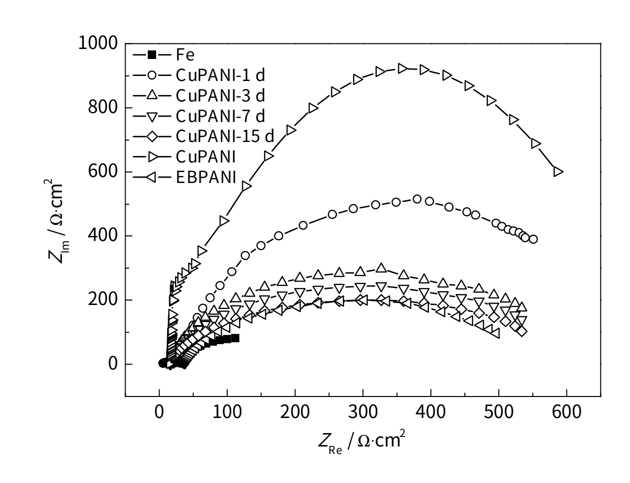


图8 PANI涂层在3.5%NaCl溶液中的EIS

Fig.8 EIS curves of PANI coatings in 3.5%NaCl solution

3.5 电化学阻抗测试

图8为PANI涂层在3.5%NaCl溶液中的电化学阻抗谱。可以看出,PANI涂层试样的容抗弧都大致呈圆弧状,CuPANI涂层试样的容抗弧半径和阻抗值最大,裸钢片容抗弧半径和阻抗值最小。该结果表明,在3.5%NaCl溶液中,对于涂覆CuPANI涂层的钢片,电解质溶液浸入涂层所需的时间长,腐蚀阻力大,防腐效果最好;而裸钢片无任何防腐涂层,电解质与基体表面直接接触,腐蚀阻力小,因而防腐效果最差;浸泡一定时间后的涂层,防腐蚀效果大大降低,可能的原因是电解质通过涂层上的针孔,浸入到钢基体表面,加快金属的腐蚀,而且随着浸泡时间的增加,防腐蚀效果逐渐降低;但由于涂层自身具备一定的抗腐蚀能力,所以EBPANI涂层的容抗弧半径和阻抗值又大于裸钢片的,介于纯钢和CuPANI涂层之间[24,25]。

4 结论

(1) 酞菁铜二磺酸能够有效地掺杂聚苯胺,掺杂聚苯胺的电导率为1.95 S/cm。

(2) 本征态聚苯胺和酞菁铜二磺酸掺杂聚苯胺防腐蚀涂层的附着力分别为1和0级。

(3) 在5%HCl溶液中浸泡15 d和中性盐雾实验12.5 d,酞菁铜磺酸掺杂聚苯胺涂层只出现少量气泡和8%的白霜;在3.5%NaCl溶液中,腐蚀电位从纯Fe电极的−0.849 V正移至施加涂层后的−0.646 V,说明酞菁铜磺酸掺杂聚苯胺涂料具有良好的防腐蚀性能,但涂层的更长效的防腐性能有待于进一步提高。

参考文献

[1] DeBerry D W. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating [J]. J. Elec-

trochem. Soc., 1985, 132(5): 1022

[2] Schauer T, Joos A, Dulog L, et al. Protection of iron against corrosion with polyaniline primers [J]. Prog. Org. Coat., 1998, 33(1): 20

[3] José E P S, Susana I C T, Roberto M T. Polyaniline acrylic coatings for corrosion inhibition: The role played by counter-ions [J]. Corros. Sci., 2005, 47: 811

[4] Yousuf M A, Koichi A. Corrosion protection by polyaniline-coated latex microspheres [J]. J. Electroanal. Chem., 2005, 583(1): 133

[5] Chen S K, Zhu J F, Zhou T G, et al. Preparation and properties study of polyaniline conductive anti-fouling coatings [J]. Int. J. Electrochem. Sci., 2012, 7(9): 277

[6] Wessling B. Passivation of metals by coating with polyaniline: Corrosion potential shift and morphological changes [J]. Adv. Mater., 1994, 6(3): 226

[7] Epstein A J, Smallfield J A O, Guan H, et al. Corrosion protection of aluminum and aluminum alloys by polyanilines: A potentiodynamic and photoelectron spectroscopy study [J]. Synth. Met., 1999, 102: 1374

[8] Zhang Y J, Feng T, Shao Y W, et al. Effect of PANI/epoxy coating on the corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2010, 30(4): 283
(张颖君, 冯涛, 邵亚薇等. 聚苯胺/环氧涂层对AZ91D镁合金耐蚀性能的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(4): 283)

[9] Pan T J, Wang T. Corrosion performance and preparation of polyaniline film on the surface of AZ91 magnesium alloy [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2014, 34(6): 489
(潘太军, 汪涛. AZ91镁合金表面合成聚苯胺涂层及其腐蚀性能研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(6): 489)

[10] Chen X J, Luo C, Zhang Z H, et al. Preparation and anticorrosion properties of polyaniline-containing coating on Mg-Li alloy [J]. Anti-Corros. Method Mater., 2012, 59(6): 291

[11] Vikas M, Chaudhry A U, Khan M I. Comparison of anti-corrosion performance of polyaniline modified ferrites [J]. J. Dispersion Sci. Technol., 2012, 33: 1452

[12] Dulaimi A A, Hashim S, Khan M I. Corrosion protection of carbon steel using polyaniline composite with aluminium oxide [J]. Pertanika J. Sci. Technol. (Sci. Technol.), 2011, 19(2): 329

[13] Yu H Z, Chen M G, Huang H. Effect of different doping acids on the structures and conductivity of polyaniline [J]. J. South China Univer. Technol. (Sci. Technol.), 2003, 31(5): 21
(於黄中, 陈明光, 黄河. 不同类型的酸掺杂对聚苯胺结构和电导率的影响 [J]. 华南理工大学学报 (自然科学版), 2003, 31(5): 21)

[14] Shao L, Feng H X, Qiu J H, et al. Acid doped polyaniline and its anticorrosion coatings [J]. Paint Coat. Ind., 2008, 38(7): 52
(邵亮, 冯辉霞, 邱建辉等. 酸掺杂聚苯胺及其防腐涂料的研究 [J]. 涂料工业, 2008, 38(7): 52)

[15] Ma L, Huang K L, Chen C, et al. Properties and structure of polyaniline co-doped with multiple functionalized sulfonic acids [J]. J. Central. South Univ. (Sci. Technol.), 2008, 39(3): 464
(马利, 黄可龙, 陈超等. 复合功能磺酸掺杂聚苯胺的结构与性能 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2008, 39(3): 464)

[16] Cariño S R, Ordoñez I S, Sumera F C. Preparation and photoelectrical characterization of polyaniline doped with copper phthalocyanine tetrasulfonate [J]. Sovetskaia Meditsina, 1973, 36: 143

[17] Li J. Fabrication and property studies of PANI/CuTsPc composite thin films prepared by layer-by-layer self-assembly method [D]. Kunming: Yunnan University, 2009
(李晶. 层层自组装制备PANI/CuTsPc超分子复合薄膜的研究 [D]. 昆明: 云南大学, 2009)

[18] Saithip P, Johannes P M, Ditsayut P, et al. Highly selective electrochemical sensor for ascorbic acid based on a novel hybrid graphene-copper phthalocyanine-polyaniline nanocomposites [J]. Electrochim. Acta, 2014, 133(1): 294

[19] Feng W, Wu H C, Cao M. Photoelectric property of phthalocyanine contained polyaniline [J]. Semicond. Optoelectron., 1999, 20 (6): 428
(封伟, 吴洪才, 曹猛. 含酞菁功能基聚苯胺的光电性能 [J]. 半导体光电, 1999, 20(6): 428)

[20] Feng W, Wei W, Wu H C, et al. Synthesis and characterization of polyaniline containing phthalocyanine I. Synthesis and characterization of polyaniline doped by Cu-sulfophthalocyanine [J]. Polym. Mater. Sci. Eng., 2000, 16(6): 61
(封伟, 韦玮, 吴洪才等. 含酞菁功能基聚苯胺的合成及性能研究 I. 酞菁铜磺酸掺杂聚苯胺的合成与表征 [J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(6): 61)

[21] Feng W, Wei W, Cao M, et al. Microcosmic structure of polyaniline containing phthalocyanine [J]. Polym. Mater. Sci. Eng., 2000, 17(3): 131
(封伟, 韦玮, 曹猛等. 含酞菁功能基聚苯胺的微观结构和形态研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(3): 131)

[22] Stern M, Geary A L. Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves [J]. J. Electrochem. Soc., 1957, 104: 56

[23] Jia Z J, Li X G, Du C W. Effect of potential scanning rate on testing results of kinetic parameters of electrode reaction [J]. Corros. Prot., 2010, 31(11): 829
(贾志军, 李晓刚, 杜翠薇. 电位扫描速率对电极过程动力学参数测试结果的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(11): 829)

[24] Qian J C, Zou H Q, Lv J C. Effect of doping polyaniline on corrosion resistance of anodizing composite coatings of 2A12 aluminum alloy [J]. Mater. Prot., 2011, 44(2): 3
(钱建才, 邹洪庆, 吕基成. 聚苯胺掺杂对2A12铝合金阳极氧化复合膜耐蚀性的影响 [J]. 材料保护, 2011, 44(2): 3)

[25] Kang X J, Fan W Y, Zhang Y Y, et al. Preparation and long-term anticorrosion protection of polyaniline waterborne coating [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2012, 32(5): 393
(康先进, 范文玉, 张彦英等. 聚苯胺长效防腐水性环保涂料的研制及性能研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(5): 393)

